

(54) MICRO CAMERA READER

(11) 58-88737 (A) (43) 26.5.1983 (19) JP

(21) Appl. No. 56-188144 (22) 24.11.1981

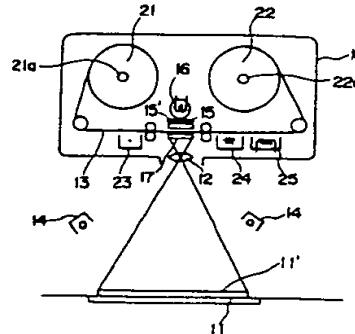
(71) FUJI SHASHIN FILM K K (72) SHI

(1) TOSHIKAZU MIYAKAWA (2) SHIJI UICHIRO TSUKADA
(51) Int. Cl.: G03B21/00 G03B29/00 G03G15/22

(31) Att. Et.: G03B21/00, G03B29/00, G03G15/22

PURPOSE: To obtain a micro camera reader which projects a sharp image by recording a noise-free image during photographing without causing discharge, and preventing a film from curling during projection.

CONSTITUTION: During photographing, pressure glass 17 leaves the photosensitive surface of a film 13, whose desired unexposed part is charged by a charger 23 and moved to a photographic position. Then, a reflected image from an original 11' is recorded through a photographic lens 12 to form an electrostatic latent image. The latent image is developed by a developing device 24 to obtain a toner image, which is fixed by a heater 25. To view the image on the film 13 after the fixation, the film 13 is moved to between a heat-absorbing filter 15 and the pressure glass 17 and sandwiched wherein, and a lamp 16 is turned on to project the image on a screen 11. During the projection, the pressure glass plate 17 is pressed against the film to hold the film flat, so a noise-free image of excellent quality is obtained to project a sharp image.



(54) INFORMATION RECORDING METHOD

(11) 58-88738 (A) (43) 26.5.1983 (19) TP

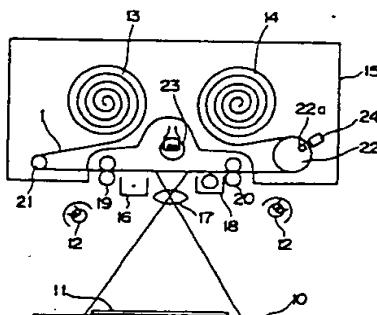
(21) Appl. No. 56-188143 (22) 24.11.1981

(71) FUJI SHASHIN FILM K.K. (72) SHIYUUCHI OOTSUKA

(51) Int. Cl³, G03B27/32, G03B27/46

PURPOSE: To perform stable, high-speed recording and reading not only when film feed is unstable, but also even when a film is still or at a low speed, by performing the recording and reading at the peripheral speed of a rotary head.

CONSTITUTION: In a housing 15, a charger 16 necessary for recording by electrophotography, image formation lens 17 for exposure, and developing device 18 are provided. A rotary recording head 22 for retrieved information recording is provided between the developing device 18 and a take-up reel 14 and has a recording head 22a moving relatively to a film 1 which is at a still or moves at a low speed. This head part 22a records information codes on the film 1. Images on the recorded film are projected optically on a recording table 10. For information reproduction, the relative speed between the film and head is set equal to that of recording and information is read by a fixed head 24. Consequently, even if film feed is unstable, recording and reading are carried out stably at a high speed.



(54) PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND ITS LAMINATE

(11) 58-88741 (A) (43) 2651983 (19) JP

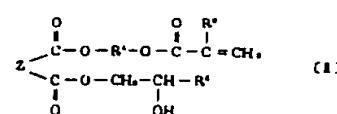
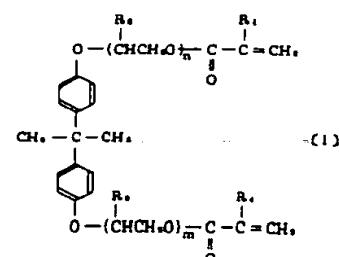
(21) Appl. No. 56-187333 (22) 20.11.1981

(71) HITACHI KASEI KOGYO K.K. (72) HAJIME KAKUMARI(1)

(51) Int., CP, G03C1/68-G03F7/10/C08F2/48 C08F299/02

PURPOSE: To obtain an alkal-developable photosensitive resin compsn. superior in resistance to plating, and etching, etc., by using a compsn. contg. a specified cross-linkable and additionally polymerizable substance, a specified noncross-linkable additionally polymerizable substance, a photopolymerization initiator, and a specified linear copolymer contg. COOH.

CONSTITUTION: A photosensitive resin composn. contains 25~35pts.wt. cross-linkable additionally polymerizable substance having formula I (R_1 ~ R_4 are H or CH_3 , and $n+m=8\sim 12$); 5~15pts.wt. additionally polymerizable substance having formula II (Z is a cyclic dibasic acid residue, R^1 is 1~3C alkylene, R^2 is H or CH_3 , R^3 is H, CH_3 , C_2H_5 , or CH_2X , and X is Cl or Br); 0~30pts.wt. additionally polymerizable substance other than formula I and II, having at least one terminal ethylenically unsatd. group; a photopolymerization initiator; and 40~70pts.wt. linear copolymer having 17~50mol% COOH, 4~30wt% water absorptivity, and 30~400 thousand average mol.wt.. At a result, an alkali-developable photosensitive film having excellent resistance to chemicals is obtained.



⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—88741

⑬ Int. Cl.³
 G 03 C 1/68
 G 03 F 7/10
 // C 08 F 2/48
 299/02

識別記号

府内整理番号
 7267—2H
 7267—2H
 7102—4J
 8118—4J

⑭ 公開 昭和58年(1983)5月26日

発明の数 2
 審査請求 未請求

(全 13 頁)

⑮ 感光性樹脂組成物及び感光性樹脂組成物積層体

⑯ 発明者 林信行

日立市東町四丁目13番1号日立化成工業株式会社茨城研究所内

⑰ 特願 昭56—187333

⑰ 出願 昭56(1981)11月20日
 ⑰ 発明者 角丸壁
 日立市東町四丁目13番1号日立化成工業株式会社茨城研究所内

⑰ 代理人 弁理士 若林邦彦

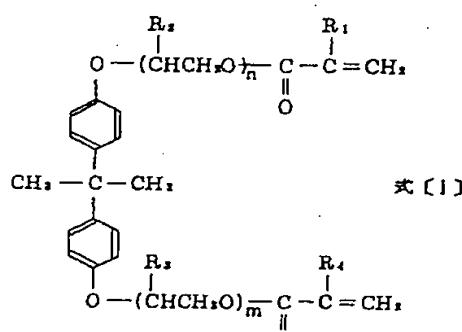
明細書

1. 発明の名称

感光性樹脂組成物及び感光性樹脂組成物積層体

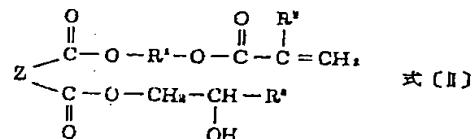
2. 特許請求の範囲

1.(a) 下記式 [I] で示される附加重合性物質



(式中 R_1 , R_2 , R_3 及び R_4 は H または CH_3 であり、これらは同一であつても相異してもよく、 n 及び m は $n+m = 8 \sim 12$ になるような正の整数である)

(b) 下記式 [II] で示される附加重合性物質



(式中 Z は環式二塩基酸残基、R1 は炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基、R2 は水素原子またはメチル基、R3 は水素原子、メチル基、エチル基または CH_2X 、X は塩素原子又は溴原子である)

(c) 光重合開始剤

(d) カルボキシル基含有量が 17 ~ 50 モル %、吸水率が 4 ~ 30 重量 %、質量平均分子量が 3 万 ~ 40 万 の線状共重合体を含有して成る感光性樹脂組成物。

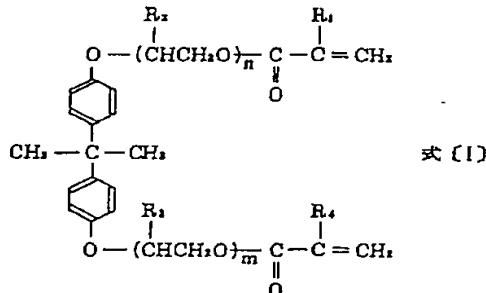
2. 附加重合性物質の全量を 30 ~ 60 重量部とし、その内で式 [I] で示される附加重合性物質を 2.5 ~ 3.5 重量部、式 [II] で示される附加重合性物質を 5 ~ 1.5 重量部、式 [I] で示される附加重合性物質及び式 [II] で示される附加重合性物質以外の附加重合性物質を

0～30重量部、光重合開始剤を0.5～1.00重量部、液状共重合体を40～70重量部含有して成る特許請求の範囲第1項記載の感光性樹脂組成物。

3. ラジカル重合抑制剤及び着色物質を含有してなる特許請求の範囲第1項または第2項記載の感光性樹脂組成物。

4. 感光性樹脂組成物層の少なくとも、一方の面に重合体フィルムを設置して成る感光性樹脂組成物積層体において該感光性樹脂組成物層が、

(a) 下記式[I]で示される附加重合性物質



- 3 -

5. 感光性樹脂組成物層が附加重合性物質の全量を30～60重量部とし、その中で式[I]で示される附加重合性物質を25～35重量部、式[II]で示される附加重合性物質を5～15重量部、式[I]で示される附加重合性物質および式[II]で示される附加重合性物質以外の附加重合性物質を0～30重量部、光重合開始剤を0.5～1.00重量部、液状共重合体を40～70重量部含有する感光性樹脂組成物層である特許請求の範囲第4項記載の感光性樹脂組成物積層体。

6. 感光性樹脂組成物層の中にラジカル重合抑制剤及び着色物質を含有して成る特許請求の範囲第4項または第5項記載の感光性樹脂組成物積層体。

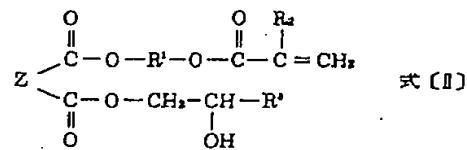
3. 発明の詳細な説明

本発明は感光性樹脂組成物及び感光性樹脂組成物積層体に関するもので、更に詳しくはアルカリ性水溶液によつて現像可能な感光性樹脂組成物及び感光性樹脂組成物積層体に関するものである。

- 5 -

特開昭58-88741(2)
(式中、R₁、R₂、R₃及びR₄はHまたはCH₃であり、これらは同一であつても相異してもよく、n及びmはn+m=8～12になるような正の整数である)

(b) 下記式[II]で示される附加重合性物質



(式中Zは環式二塩基酸残基、R'は炭素数1～3のアルキレン基、R'は水素原子またはメチル基、R'は水素原子、メチル基、エチル基またはCH₂X、Xは塩素原子、臭素原子である)

(c) 光重合開始剤

(d) カルボキシル基含有量が17～50モル%、吸水率が4～30重吸水、重均分子量が3万～40万の液状共重合体を含有する感光性樹脂組成物層である感光性樹脂組成物積層体。

- 4 -

感光性樹脂組成物から形成されるフォトレジストは、印刷配線板を製造する際に使用されている。これら感光性樹脂組成物は、従来、印刷配線板用基板（以下単に基板と言う）に溶剤を含有した液体皮膜として塗布され次いで、加熱乾燥によつて含有溶剤が除かれ乾燥皮膜とされ、その後活性光に画像的に露光され現像されてフォトレジスト像とされる。

しかし近年、その低作業性、大気汚染性、低歩留りを改善するためにフレキシブルな3層積層体、即ち、支持フィルム層、乾燥された感光性樹脂組成物層（以下単に感光層と言う）、保護フィルム層からなる感光性樹脂組成物積層体（以下単に感光性フィルムと言う）が用いられるようになつてきた。感光性樹脂組成物としては、未露光部がアルカリ水溶液によつて除去（現像）される所謂アルカリ現像型と有機溶剤によつて除去（現像）される所謂溶剤現像型の両者が知られている。

アルカリ現像型感光性フィルムの使用方法は

- 6 -

感光性フィルムから保護フィルム層を取り除いて感光層と支持フィルム層の2層からなる積層体にした後その感光層が基板に接するように加熱圧着（ラミネート）する。次いでネガフィルム等を用いて画像的に露光を行なつた後、アルカリ水溶液を用いて未露光部を除去（現像）しフォトレジスト像を形成する。この形成されたフォトレジスト像をマスクとして基板の金属表面をエッチングあるいはメッキによる処理を行ない次いでフォトレジスト像を現像液よりは更に強アルカリ性の水溶液を用いて剥離し、印刷配線板等が製造される。

上記工程中、基板の金属表面のエッチングあるいはメツキによる処理に対してフォトレジスト像は、マスクとして十分な耐性を有していくなければならないことは、当然なことである。エッチング処理は、塩化第二鉄、塩化第二銅、過硫酸アンモニウムなどの水溶液を用いて基板の表面層をしている金属（通常は銅）を除去する工程である。またメツキ処理に用いるメツキ

- 7 -

メンキ液に対しては耐性が乏しく、そのような半田メンキによりレジスト膜のはがれ、持ち上がり、半田メンキのもぐり（レジストの下に半田メンキが析出する現像）が発生する。ホウフク化水素酸の濃度は、最も一般的と言える半田メンキ液の場合、 $350\text{g}/\ell$ ~ $500\text{g}/\ell$ の範囲で使用され、そのような範囲内において粒子の密な共晶ハンダを得るための液を安定に管理できるとされている。

我々は、このような従来の問題点を改善するため、脱脂研究の結果、優れた耐メツキ性、耐エッティング液性、耐薬品性を有し、かつ、その他アルカリ現像型感光性フィルムの特性（例えば基板とのラミネート性、現像性）を満足する感光性樹脂組成物を見い出し、本発明に至つた。本発明によつて耐メツキ性が優れ、かつ、耐エッティング液性、耐薬品性、基板との良好なラミネート性、良好な現像性を有するアルカリ現像型感光性フィルムを提供するものである。

即ち、本発明は

- 9 -

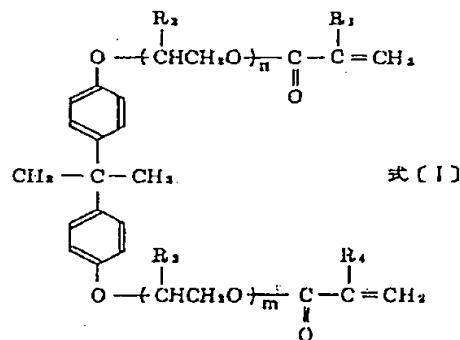
特開昭58- 88741(3)
液の種類は数多くあるが、アルカリ現像型感光性フィルムの場合、用いられるメツキ液は通常鹹性メツキ液である。半田メツキあるいは硫酸銅メツキと半田メツキの組み合わせを用いてフォトレジスト像でマスクされていない金属表面がメツキされる。

メツキは、いすれも高濃度水溶液中で電流を流すので、エッティング処理と比較して、かなりきびしい処理といえる。

この種のアルカリ現像型感光性フィルムは、特開昭52-94388号公報、特開昭52-130701号公報、特開昭53-128688号公報、特開昭50-147323号公報等に開示されている。しかしながら、これら従来のアルカリ現像型感光性フィルムから得られるフォトレジスト像は耐電気メッキ性が十分でないという欠点があつた。即ち、硫酸銅メッキ液及びホウフツ化水素酸の濃度が低い半田メンキ液での電気メッキには耐え得るが、ホウフツ化水素酸の濃度が35.0%以上を越える一般用半田

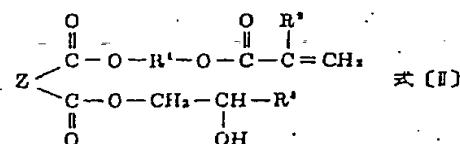
- 8 -

(a) 下記式[1]で示される附加重合性物質



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は H または CH_3 であり、これらは同一であつても相異してもよく、 n 及び m は $n+m=8-12$ となるような正の整数である)

(b) 下記式 (Ⅱ) で示される附加重合物質



(式中乙は環式二塩基酸脱基、R'は炭素数1

- 10 -

～3のアルキレン基、R^aは水素原子またはメチル基、R^bは水素原子、メチル基、エチル基またはCH₂X、Xは塩素原子、臭素原子である)

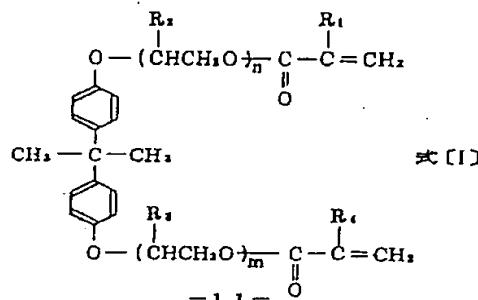
(c) 光重合開始剤

(d) カルボキシル基含有量が17～50モル%、吸水率が4～30重量%，質量平均分子量3万～40万の線状共重合体

を含有してなる感光性樹脂組成物層に関する。

さらに、本発明は、感光性樹脂組成物層の少なくとも、一方の面に重合体フィルムを積層してなる感光性樹脂組成物積層体において該感光性樹脂組成物層が

(e) 下記式[I]で示される附加重合性物質



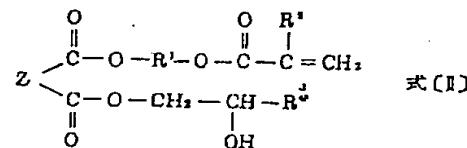
重合性物質が含有される。

式[I]で示される附加重合性物質としては、2,2ビス(4-メタクリロキシベンタエトキシフェニル)プロパン、2,2ビス(4-アクリロキシベンタエトキシフェニル)プロパン、2,2ビス(4-メタクリロキシテトラエトキシフェニル)プロパン等があり、市販品としては例えばBPE-10(新中村化学工業株式会社製商品名)がある。

式[I]で示される附加重合性物質は、単一の化合物として用いてもよいが、2種以上の化合物の混合物として使用してもよい。n+mが7以下の場合は、カルボキシル基含有線状共重合体との相溶性が低下し、基板に感光性フィルムをラミネートした際はがれやすい。またn+mが13以上の場合は、系の親水性が増加し、現像時にレジスト像がはがれやすくなる。半田メッキ性も低下する。式[II]で示される化合物は、特許出願昭48-109233号中に提案された方法の中間体として容易に製造さ

特開昭58-88741(4)
(式中、R₁、R₂、R₃及びR₄はHまたはCH₃、であり、これらは同一であつても相異してもよく、n及びmはn+m=8～12になるような正の整数である)

(b) 下記式[II]で示される附加重合性物質



(式中Zは環式二塩基酸無水物、R¹は炭素数1～3のアルキレン基、R²は水素原子またはメチル基、R³は水素原子メチル基、エチル基またはCH₂X、Xは塩素原子、臭素原子である)

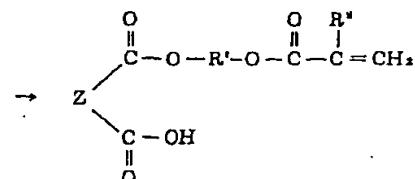
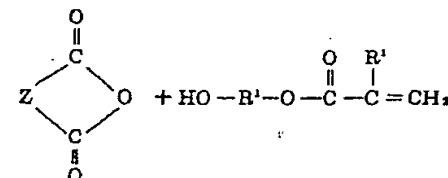
(c) 光重合開始剤

(d) カルボキシル基含有量が17～50モル%、吸水率が4～30重量%，質量平均分子量が3万～40万の線状共重合体を含有する感光性樹脂組成物層である感光性樹脂組成物積層体に関する。

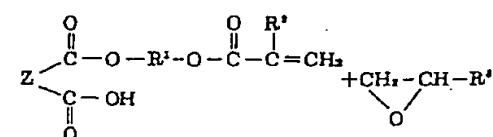
本発明の感光層には、式[I]で示される附加重合性物質

これ例えば、環式二塩基酸無水物から下式で炭化される反応によつて容易に製造される(式中Z、R¹、R²、R³は式[II]で定義したものと同一である)。

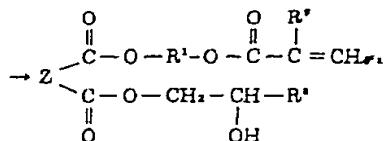
式[a]



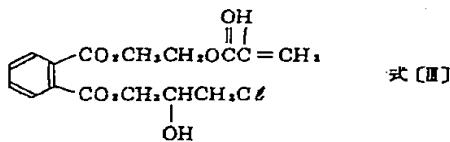
式[b]



-12-



端式二塩基酸無水物の例としては、コハク酸無水物、無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水バイミック酸（日立化成工業製3,6-エンドメチレン1,2,3,6-ナドラヒドロ無水フタル酸の商品名）、無水メチルハイミック酸（日立化成工業製3,6-エンドメチレン1,2,3,6-ナドラヒドロメチル無水フタル酸の商品名）等を挙げることができ。式〔II〕で示される化合物のうち特に好ましい化合物としては、式〔III〕で示されるゲーアクリロイルオキシエチル-アクリル-ヒドロキシプロピル-オーフタレートがあげられる。



-15-

ンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、式〔I〕で示される附加重合性物質で $n+m=2 \sim 7$ の化合物、グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られるもの、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、ポリプロビレングリコールジ（メタ）アクリレート（プロビレン基の数が2～14のもの）、ジベンタエリスリトールベンタ（メタ）アクリレート、ジベ

特開昭58-88741(5)
附加重合性物質の中には式〔I〕及び式〔II〕で示される附加重合性物質以外の附加重合性物質を含有しても良い。式〔I〕及び式〔II〕で示される附加重合性物質以外の附加重合性物質としては、末端エチレン性不飽和基を少なくとも1個有する液状附加重合性物質であれば良く、その例としては、多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られるもの、例えば、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（アクリレート又はメタクリレートを示す。以下同じ）、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（エチレン基の数が2～14のもの）、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、ポリプロビレングリコールジ（メタ）アクリレート（プロビレン基の数が2～14のもの）、ジベンタエリスリトールベンタ（メタ）アクリレート、ジベ

-16-

部としたときに式〔I〕で示される附加重合性物質の量を25～35重量部の範囲とすることが好ましい。25～35重量部の範囲内としたときに、耐硫酸銅メツキ性、耐半田メフキ性が十分となり、解像度およびレジスト像の密着性が高くなる。

式〔II〕で示される附加重合性物質の量は、5～15重量部の範囲とすることが好ましく、より好ましくは7～13重量部の範囲とされる。5～15重量部の範囲としたときに解像度、特に現像時及び現像後におけるレジスト像の密着性、光底度、現像性および耐メツキ性が高くなる。本発明における感光層に含有される光重合開始剤は、200℃以下の温度では熱的に活性化しない物質で、活性光線、例えば紫外線などにより活性化する物質が推奨される。これらの物質としては、置換または非置換の多核キノン類があり、例えば2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノ

-18-

ン, 2,3-ベンズアントラキノン, 2-フェニルアントラキノン, 2,3-ジフェニルアントラキノン, 1-クロロアントラキノン, 2-クロロアントラキノン, 2-メチルアントラキノン, 1,4-ナフタキノン, 9,10-フェナントラキノン, 2-メチル-1,4-ナフタキノン, 2,3-ジクロロナフタキノン, 1,4-ジメチルアントラキノン, 2,3-ジメチルアントラキノン, 3-クロロ-2-メチルアントラキノン, 7,8,9,10-テトラヒドロフタセンキノンなどがある。その他の芳香族ケトン、例えば、ベンゾフエノン、ミヒラークトン[4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフエノン], 4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフエノン, 4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフエノンなどがある。他にベンゾイン、ベンゾインエーテル、例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾインなどがある。更に2,4,5-トリアリールイミダゾール二

-19-

は、附加官能性物質と線状共重合体の双方によつて連成されるものである。

線状共重合体は2種または3種以上の単量体を重合させることによつて得られ、単量体は大きく二つに区分される。第1の単量体は、該線状共重合体に現像性を付与するものであり、不飽和基を1個有するカルボン酸、もしくは酸無水物である。例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、プロピオール酸、イタコシン酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸半エステルなどが用いられる。他に使用すべき第2の単量体は、フォトレジスト像が、耐メツキ性、耐エンチング性を保持するため、又、耐現像液性、可とう性、可塑性を保持するために選ばれる。

第2の単量体は、不飽和基を1個有するものが使用され、その単量体への20%における水の溶解性が2重量%以下であるようなものが好ましいが2重量%を超えるような親水性の単量体を少量用いても生成された線状共重合体の吸

量と2-メルカブトベンゾキサゾール、ロイコクリスタルバイオレット、トリス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタンなどの組み合わせも使用できる。

感光層に含有される光重合開始剤の量は、0.5～1.0%重量部が好ましく、より好ましくは1.0～5.0%重量部である。0.5%重量部未満の場合、感光層に活性光線を照射して硬化させる際、硬化が十分に進行せず、耐性の乏しいフォトレジストを生成する。1.0%重量部より多い場合は、感光層の活性光線に対する感度が高すぎるために、解像度が低下したり、安定性が低下したりする欠点を生じる。

本発明による感光層には、カルボキシル基含有量が17～50モル%, 吸水率が4.0～3.0重量%, 重量平均分子量が3万～40万の線状共重合体が存在することが必要である。本発明におけるフォトレジスト像の電気メツキへの優れた耐性及びメツキ前処理液などに対する耐性、更には基板との密着性、現像性などの一般特性

-20-

水率が前述した範囲であれば差しつかえない。第2の単量体の分子量は300以下が好ましく、それより分子量が大きい単量体を使用すると現像性が損なわれる。第2の単量体の例としてはアルキルアクリレート又はアルキルメタクリレート、例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート; ビニルアルコールのエスチル類、例えばビニルローブチルエーテル; α-位または芳香族環において置換されている重合可能なスナレン誘導体又はステレン等がある。上述の第1の単量体のうち好ましい単量体は、アクリル酸またはメタクリル酸であり、第2の単量体のうち好ましい単量体は、アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートである。

本発明における線状共重合体は、上記の第1の単量体と第2の単量体を共重合して得られる。

-22-

第1及び第2の单量体は該状共重合体のカルボキシル基含有量が17～50モル%であり吸水率が4～30重量%になるよう避けられる。この場合の吸水率はJIS K 6911に示された規格、即ち、直径5.0±1mm、厚さ3±0.2mmの試料を23℃の水に24時間浸漬したときの重量増加率で示される。また、ここでいうカルボキシル基含有量とは該状共重合体に使用される全单量体のモル数に対する前記第1の单量体のモル数の百分率(モル%)をいう。

前記の該状共重合体の種々処理液に対する耐性は、そのカルボキシル基含有量又は吸水率(親水性)の一方によつて一様的に決定されるものではなく、その双方から決定され、各々は前述した範囲内になければならない。カルボキシル基含有量が17～50モル%とだけ規定された場合、もし第2の单量体が極端に疎水性の单量体が避けられ、該状共重合体の吸水率が4%未満になつた場合には、カルボキシル基含有量が17～50モル%の範囲内にあつても現

-23-

する耐性を決定する要素である。この分子量の範囲は重量平均分子量にして3万～40万でなければならず、好ましくは5万～20万である。その範囲未満の場合は、フィルム形成性が損なわれ、又現像液を含む処理液に対する耐性が低下する。この範囲を越える場合は、フィルム形成性、耐性は非常に良好になるが現像性が低下する。

感光層に含有される該状共重合体の量は、4.0～7.0重量部が好ましく、より好ましくは5.0～6.0重量部である。4.0重量部未満の場合は、感光層は軟化して、保存時にコールドフローが発生する。また、7.0重量部より多い場合は、感光層は脆くなり、ラミネート時にはがれやすくなる。一般的に加熱工程中、及び保存中ににおける熱重合を防止するために、感光層にラジカル重合抑制剤を含有せしめることは好ましいことである。かかるラジカル重合抑制剤としてはローメトキシフェノール、ハイドロキノン、ビロガロール、ナフチルアミン、フェノナアジン、

-25-

像は崩壊となる。

一方カルボキシル基含有量が17～50モル%であつたとしても、その吸水率が前述の範囲の上限を超えた場合には、未露光部の現像性は非常に促進されるが露光部では親水性の限界を超えフォトレジスト像は、その端部(露光部と未露光部の境界)で最も著しく現像液に侵され画像の切れが悪く解像度は低下し又結果的に見掛け上の感光度も低下し、更にはメツキ液、エッチング液に対する耐性が低下し崩壊等の現象が起きる。

同様にカルボキシル基の含有量は、現像性の決定要素として重要である。吸水率が前述の範囲内であつてもカルボキシル基含有量が17モル%未満であれば現像はできない。逆にカルボキシル基の含有量が前述の範囲の上限を超れば吸水率が前述の範囲内であつてもレジスト像の表面光沢はなくなり耐性が低下する。

該状共重合体の分子量はフィルム形成性を付与し、更に第二様的に現像性を上り処理液に対

-24-

ビリジン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、p-トルキノン、クロラニル、アリールフオスファイト等が用いられるが200℃以下で低揮発性であることが好ましく、そのようなものとしてアルキル置換ハイドロキノン、tert-アブチルカデコール、塩化第一銅、2,6-ジ-tert-アブチルp-クレゾール、2,2-メチレンビス(4-エチル-6-1-アブチルフェノール)、2,2-メチレンビス(2-メチル-6-1-アブチルフェノール)等がある。

前述の底光層の中には染料、顔料等の着色物質を含有してもよい。着色物質はフォトレジストとしての特性に影響を与えず、又200℃以下の温度では分解、揮発しないものが好ましい。使用し得る着色剤としては、例えは、フクシン、オーラミン塩基、カルコシドグリーンS、パラマジエンタ、クリスタルバイオレット、メチルオレンジ、ナイルブルー2B、ピクトリアブルー、マラカイトグリーン、ペインツタブルー20、アイオジンググリーン、ナイトグリー

-26-

ンB、トリパロサン、ニューマジエンタ、アシドバイオレットR&H、レッドバイオレット5RS、ニューメチレンブルーGG等がある。

更に前記感光層の中には、可塑剤、接着促進剤等の添加物を添加しても良い。

感光層の少なくとも一方の面に積層される重合体フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレンからなるフィルムがありポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。これらは、後に感光層から除去可能でなくてはならないので、除去が不可能となるような材質であつたり表面処理が施されてあつてはならない。これらのフィルムの厚さは5~100μmが適当であり、好ましくは10~30μmである。又これらのフィルムの一つは感光層の支持フィルムとして他は感光層の保護フィルムとして感光層の両面に積層しても良い。

感光性樹脂組成物積層体、即ち感光性フィルムとするには、まずかかる感光性樹脂組成物を

- 27 -

保護フィルムが存在しているのなら、それを除去した後、感光層を加熱しながら基板に対して圧着されることによつてラミネートされる。ラミネートされる表面は、通常好ましくは、金属面であるが特に制限はない。感光層を加熱する程度（ラミネート温度）によつて基板の加熱は不要であるが、勿論、更にラミネート性を向上させるために加熱を行なつても良い。

本発明の感光性フィルムは、従来の感光性フィルムのラミネート温度（90~130℃）でラミネートした場合には、従来の感光性フィルムより成分の蒸発飛散量が極端に少ない。又、従来の感光性フィルムでは使用に耐えなかつた160~180℃の高いラミネート温度で使用した場合でも蒸発飛散量は少なく、又、特性が損なわれることがない。

本発明の感光性フィルムではラミネート温度を高温にすることによつて基板加熱の省略も可能である。

ラミネートが完了した感光層は、次いでネガ

溶剤に均一に溶解する。溶剤は感光性樹脂組成物を溶解する溶剤であれば何れでも良く1種または数種の溶剤を使用しても良い。溶剤としては例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジクロルメタン、クロロホルム、メチルアルコール、エチルアルコール等の一般的な溶剤が用いられる。次いで溶液状となつた感光性樹脂組成物を前述した支持フィルム層としての重合体フィルム上に均一に塗布した後、加熱及び／または熱風吹き付けにより溶剤を除去し乾燥皮膜とする。乾燥皮膜の厚さは通常の厚さとされ、特に制限はなく、10~100μmが適当であり、好ましくは20~60μmである。

感光層と重合体フィルムの2層から成る感光性フィルムは、そのまま、あるいは感光層の他に面に保護フィルムを更に積層し、ロール状に巻きとつて貯蔵される。

フォトレジスト画像の製造においては、前記

- 28 -

フィルムあるいはポジフィルムを用いて活性光に直像的に露光される。その際、感光層上に存在する重合体フィルムが透明であれば、そのまま曝光しても良い。不透明であるならば、当然除去する必要がある。感光層の保護といつた面から重合体フィルムが透明であり、その重合体フィルムを残存させたまま、それを油して露光するのが好ましい。活性光は公知の活性光源、例えば、カーボンアーチ、水銀蒸気アーチ、キセノンアーチその他から発生される光が用いられる。感光層に含まれる光開始剤の感受性は、通常紫外線領域において最大であるので、その場合は、活性光源は、紫外線を有効に放射するものにすべきである。勿論、光開始剤が可視光線に感受するもの例えば9,10-フェナンスレンキノン等であるならば、活性光としては可視光が用いられ、その光源は上述のものでも良いし、写真用フラット電球、太陽ランプ等も用いられる。露光後、感光層上に、もし重合体フィルムが存在しているのであれば、それを除去

- 30 -

して、アルカリ水溶液を用い、既知の方法、例えば、スプレー、援助浸漬、ブラッシング、スクランピング等により未算光部を除去することによつて現像する。アルカリ水溶液の塩基としては、水酸化アルカリ、即ち、リチウム、ナトリウムおよびカリウムの水酸化物；炭酸アルカリ、即ち、リチウム、ナトリウムおよびカリウムの炭酸塩および重炭酸塩；アルカリ金属、リン酸塩、例えば、リン酸カリウムまたはリン酸ナトリウム；アルカリ金属ビロリン酸塩、例えば、ビロリン酸ナトリウムまたはビロリン酸カリウム等が例示でき、特に炭酸ナトリウムの水溶液が好ましい。現像に用いる1~3質量%のアルカリ水溶液のpHは、好ましくは、9~11の間であり、またその温度は、感光層の現像性に合わせて調節し得る。該アルカリ水溶液中には、表面活性剤、消泡剤または現像を促進させるための少量の有機溶剤を混入せしめても良い。

更に印刷配線板の製造においては、現像されたフォトレジスト画像をマスクとして、露出し

-31-

附加重合性物質が異なる)を示す。

溶液A

メチルメタクリレート 60%	52%
メタクリル酸 20%	2-エチルヘキシルアクリレート 20% の共重合体 (*1)
式[N]に示す附加重合性物質 (新中村化学工業株式会社製商標BPE-10)	3.0%
2-ヒドロキシ-3-クロルプロピル-2'-アクリロイルオキシエチル-0-フタレート	5%
2-エチルアントラキノン	2.5%
2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-1-ブチルフェノール)	0.6%
ピクトリアビアブルー	0.09%
エチルセロソルブ	1.30%
メチルエチルケトン	1.0%
クロロホルム	1.0%
(*1) (カルボキシル基含有量 吸水率 重合平均分子量 約7%) 約8万	23モル%
以下余白	

-33-

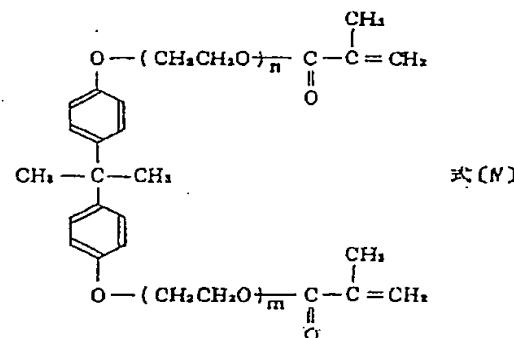
特開昭58-88741(9)
ている基板の表面をエッティングまたはメッシュにより、既知の方法で処理する。その後、フォトレジスト画像は通常、現像に用いたアルカリ水溶液よりは更に強アルカリ性の水溶液で剝離されるが、そのことについては特に制限はない。
強アルカリ性の水溶液としては、例えば2~10質量%の水酸化ナトリウム等が用いられる。

本発明を以下の実施例によつて更に詳しく説明する。ここで%は質量%を示す。

実施例1

溶液A及び溶液A'を2.5μm厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に盛布し、100℃の熱風対流式乾燥機で約3分間乾燥した。感光層の乾燥後の厚さは約2.5μmであつた。感光層の上(ポリエチレンテレフタレートフィルムと接していない表面上)には、保護フィルムとしてポリエチレンフィルムを張り合わせた。溶液Aから得られる感光性フィルム(FAとする)は、本発明の実施例を示し、溶液A'から得られる感光性フィルム(FA'とする)は、比較例(本発明と

-32-



(式中、n及びmは、n+m=10になるような正の整数)

溶液A'

メチルメタクリレート 60%	52%
メタクリル酸 20%	2-エチルヘキシルアクリレート 20% の共重合体 (溶液Aと同様)
テトラエチレンジリコールジアクリレート (新中村化学工業株式会社製商標A-4G)	3.5%
2-エチルアントラキノン	2.5%
2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-1-ブチルフェノール)	0.6%
ピクトリアビアブルー	0.09%

-34-

エチルセロソルブ 130g

メナリエナルケトン 10g

クロロホルム 10g

糊はく（厚さ3.5μm）を両面に積層したガラスエポキシ材である基板（日立成工業株式会社製、商標MCL-E-61）の糊表面を+800のサンドペーパーで研磨し、水洗して空気流で乾燥した。次いで、基板を60℃に加温し、その糊面上にポリエチレンフィルムを除去した感光性フィルムFAとFA'を160℃に加熱しながら各々、別々の基板にラミネートした。感光層と基板との張りつき性は双方の試料とも良好であつた。これら基板にネガフィルムを使用して、3Wの高圧水銀灯（オーク製作所製、商標フェニックス-3000）で10秒間50cmの距離で露光を行なつた。現像は、ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去した後、2%，30℃の炭酸ナトリウム水溶液をスプレーすることによって双方の試料とも約4.5秒間で達成され、良好な現像性を示した。更に双方の感光性フィルムから得られたフォトレジ

- 35 -

特開昭58-88741(10)

スト像は、糊幅8.0μmまで解像できる良好な解像性を有し、又、塩化第二鉄水溶液、塩化第二銅水溶液、過硫酸アンモニウム水溶液などの通常のエッチング液に対して十分な耐性を有していた。

表1で示されるメッキ工程では、感光性フィルムFAから得られるフォトレジスト像は十分な耐性を有していたにもかかわらず、感光性フィルムFA'から得られるフォトレジスト像は、耐性が乏しく半田メッキ後、レジスト層のはがれが発生した。

以下省略

- 36 -

表1 メッキ工程

工程	内 容
① 基板	ニュートラクリン68（脱脂剤、シップレイ社商標）67g、常温 2分浸漬
② 水洗	常温 60秒 3回
③ ソフトエッキング	過硫酸アンモニウム水溶液 250g/l、常温 90秒
④ 水洗	常温 60秒
⑤ 硫酸浸漬	20%硫酸 常温 60秒
⑥ 半田メッキ	硫酸銅メソキ 液組成 硫酸銅 75g/l 硫酸(9.8%) 19.0g/l 試薬塩酸(3.6%) 0.12cc/l カバーグリムPC(ジヤバシロナール社製商標) 純水 全量1lとするための残り電流密度…2.0A/dm ² 、常温 60分
⑦ 水洗	常温 60秒 3回
⑧ 硫酸浸漬	20%硫酸 常温 60秒
⑨ 水洗	常温 60秒
⑩ ホウフ化水素酸浸漬	20%ホウフ化水素酸 常温 60秒
⑪ 半田メッキ	ホウ酸 25g/l ホウフ化水素酸 4.00g/l ホウフ化鉛 1.15g/l ホウフ化銅 23.1g/l ペブトン 5g/l 純水 全量1lとするための残り電流密度…1.5A/dm ² 、常温 18分
⑫ 水洗	常温 60秒 3回

- 37 -

実施例2

溶液B及び溶液B'から実施例1と同様の手法で、感光性フィルムFB（溶液Bより得られる感光層の膜厚約2.5μm）及び感光性フィルムFB'（溶液B'より得られる感光層の膜厚約2.5μm）を作成した。感光性フィルムFBは、本発明の実施例を示し感光性フィルムFB'は、比較例（本発明と附加重合性物質が異なる）を示す。

溶液B

メタクリル酸2.5%メチルメタクリレート4.5%，エチルアクリレート3.0%の共重合体(*2) 52.9

実施例1の式[N]に示される附加重合性物質 3.0%

β-メタクリロイルオキシエチル-β-ヒドロキシプロピル-0-フタレート 5.9

ベンゾフェノン 2.5%

4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン 0.6%

ピクトリアビアブルー 0.14%

エチルセロソルブ 13.0%

メナリエナルケトン 10.9

- 38 -

クロロホルム	10%
(*2) (カルボキシル基含有量 吸水率 重質平均分子量)	28モル% 27% 約9万

溶液B'

メタクリル酸25%，メチルメタクリレート45%，エチルアクリレート30%の共重合体(溶液Bと同様)	52%
2,2'-ビス(4-メタクリロキシ-ジエトキシフェニル)プロパン(新中村化学工業株式会社製商標BPE-4)	35%
ベンゾフェノン	2.5%
4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン	0.6%
ピクトリアビアブルー	0.14%
エチルセロソルブ	13.0%
メチルエチルケトン	10%
クロロホルム	10%

得られた感光性フィルムFB及びFB'を実施例1と同様にクミネート、曝光、現像を行なつた。基板との張りつき性を比較すると感光性フィルムFBは良好であつたが、感光性フィルムFB'は、

-39-

びFC'の感光層の膜厚は、各々2.3～2.6μmの範囲であつた。

溶液C

メタクリル酸25%，メチルメタクリレート53%，ブチルアクリレート22%の共重合体(*3)	52%
実施例1の式[N]に示される附加重合性物質	30%
2-ヒドロキシ-3-クロルプロピル-2'-アクリロイルオキシエチル-ローフタレート	6%
ベンゾフェノン	2.5%
4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン	0.6%
ピクトリアビアブルー	0.14%
エチルセロソルブ	13.0%
メチルエチルケトン	10%
クロロホルム	10%
(*3) (カルボキシル基含有量 吸水率 重質平均分子量)	32モル% 6% 9万

溶液C'

メタクリル酸13%，メチルメタクリレート6.2%，エチルアクリレート25%の共重合体(*4)	52%
--	-----

-41-

特開昭58-88741(11)
基板から、ひきはがそうとして引張つた際、簡単にはがれた。次に実施例1に示すようなエッセンス液に対して耐性を調べたが、感光性フィルムFBから形成されたレジスト像は、十分な耐性を有していたが、感光性フィルムFB'から形成されたレジスト像は部分的にはがれ耐性が低いことを示した。更に実施例1の中の表1に示すメツキ工程において耐メツキ性を調べたが、感光性フィルムFBから形成されたレジスト像は十分な耐性を有していたが、感光性フィルムFB'から形成されたレジスト像は大部分がはがれ耐性は全く無かつた。

実施例3

溶液C及び溶液C'を用いて実施例1と同様の手法で、感光性フィルムFC(溶液Cより得られる)及び感光性フィルムFC'(溶液C'より得られる)を作成した。感光性フィルムFCは、本発明の実施例を示し、感光性フィルムFC'は比較例(本発明における線状共重合体のカルボキシル基含有量範囲の下限以下)を示す。感光性フィルムFC及

-40-

実施例1の式[N]に示される附加重合性物質	30%
2-ヒドロキシ-3-クロルプロピル-2'-アクリロイルオキシエチル-ローフタレート	6%
ベンゾフェノン	2.5%
4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン	0.6%
ピクトリアビアブルー	0.14%
エチルセロソルブ	13.0%
メチルエチルケトン	10%
クロロホルム	10%
(*4) (カルボキシル基含有量 吸水率 重質平均分子量)	15モル% 8% 9万

実施例1と同様にして曝光まで行なつた。基板への張りつき性は、感光性フィルムFC, FC'とも同様であつた。現像も実施例1と同様、ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去した後、2%；30℃の炭酸ナトリウム水溶液をスプレーすることによつて行なつたが、FCは約40秒間で現像が造成され良好な現像性を示した。しかし一

-42-

方 PC' は 180 秒間スプレーしても現像されず、現像性が不良であつた。PC より形成されたレジスト像のある基板は、更に実施例 I と同様に耐エッチング液性、耐メッキ性を調べたが十分な耐性を有していた。

実施例 4

溶液 D 及び溶液 D' を用いて実施例 I と同様の手法で感光性フィルム FD (溶液 D より得られる) 及び感光性フィルム FD' (溶液 D' より得られる) を作成した。感光性フィルム FD は、本発明の実施例を示し、感光性フィルム FD' は、比較例 (本発明とは、附加重合性物質が異なる) を示す。感光性フィルム FD 及び FD' の感光層の膜厚は、各々 2.3 ~ 2.6 μm の範囲であつた。

溶液 D

メタクリル酸 2.5 %, メチルメタクリレート 3.7 %, 2-エチルヘキシルアクリレート 8 %, プチルメタクリレート 3.0 % の共重合体 (*5)	5.2 g
実施例 1 の式 [N] に示される附加重合性物質	3.0 g
2-ヒドロキシ-3-クロルプロピル-2'-メタクリロイルオキシエチル-0-フタレート	8.8

- 43 -

ビクトリアビアブルー	0.14 g
エチルセロソルブ	1.30 g
メチルエチルケトン	1.0 g
クロロホルム	1.0 g

実施例 1 と同様にして現像を行なつた。基板への張りつき性、現像性、解像度などは感光性フィルム FD と FD' は、ほぼ同様の特性を示した。更に耐エッチング液についても双方の試料とも十分な耐性を有していた。しかしながら実施例 1 の表 1 で示されるメッキ工程において感光性フィルム FD から得られるフォトレジスト像は十分な耐性を有していたが、感光性フィルム FD' から得られるフォトレジスト像は、耐性が乏しく、半田メッキ後、レジスト膜のはがれが発生した。感光性フィルム FD' から得られるフォトレジスト像は、表 2 に示すような半田メッキ、即ち、ホウフツ化水素酸濃度の低い半田メッキ液では、何ら問題はなかつた。これによつて、本発明における附加重合性物質を使用した感光性フィルムから得られるフォトレジスト像は、比較例のフォトレジスト像

- 45 -

特開昭 58- 86741(12)	
ベンゾフエノン	2.5 g
4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフエノン	0.6 g
ビクトリアビアブルー	0.14 g
エチルセロソルブ	1.30 g
メチルエチルケトン	1.0 g
クロロホルム	1.0 g
(*5) (カルボキシル基含有量 22 モル %)	
吸水率 6 %	9 万
重量平均分子量	

溶液 D'

メタクリル酸 2.5 %, メチルメタクリレート 3.7 %, 2-エチルヘキシルアクリレート 8 %, プチルメタクリレート 3.0 % の共重合体 (溶液 D と同様)	5.2 g
ポリエチレングリコールジアクリレート, $n=1.4$, (新中村化学工業株式会社製商標 A-1.4G)	1.3 g
2,2'ビス(4-メタクリロキシ-ジエトキシフェニル)プロパン (新中村化学工業株式会社製商標 BPE-4)	1.0 g
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート (日本化薬株式会社製商標 DPHA)	1.5 g
ベンゾフエノン	2.5 g
4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフエノン	0.6 g

- 44 -

に比較して、半田メッキ液中のホウフツ化水素酸濃度が、はるかに高い場合にも耐性を有することを示した。

表 2 ホウフツ化水素酸濃度の低い半田メッキ液組成

ホウフツ化水素酸	1.00 g / l
ホウフツ化鉛	1.8 g / l
ホウフツ化錫	9.9 g / l
ユニコンテインブライト No. 1 *	4.0 g / l
** 60 cc	60 cc / l
ホルマリン	1.0 cc / l
純水	全量 1 l とするための残りの量

* . ** 光沢剤、石原薬品社製商標

以上、実施例で詳細に説明した様に、本発明による感光性樹脂組成物を用いて得られる感光性フィルムは、優れた耐メッキ性を有し、更に基板との張りつき性、現像性など他の特性も優れるものである。

代理人弁理士若林邦彦

- 46 -

手 続 補 正 書 (自発)

昭和 57 年 11 月 16 日



特許庁長官 貫

1. 事件の表示

昭和 56 年 特許取第 187333 号

2. 発明の名称

感光性樹脂組成物及び感光性樹脂組成物積層体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
名 称 (446) 日立化成工業株式会社

4. 代理人

〒150
住所 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号
日文化技工社内
電話東京 348-3111 (大代表)
氏名 (7156) 井原士若 林 邦 勝



5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

1) 本願明細書第 19 頁第 10 行に「テトラヒドロフタセンキノン」とあるのを「テトラヒドロフタセンキノン」と訂正します。以上

